

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

03-179005

(11)Publication number :

(43)Date of publication of application : 05.08.1991

(51)Int.CI.

C08F 10/00

C07F 17/00

C08F 4/602

(21)Application number : 02-273135

(71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 11.10.1990

(72)Inventor : EWEN JOHN
ELDER MICHAEL J

(30)Priority

Priority number : 89 419057 Priority date : 10.10.1989 Priority country : US

(54) METALLOCENE CATALYST**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide catalysts useful for the polymn. of olefins, which comprise specified neutral metallocene compound, aluminum alkyl and Lewis acid.

CONSTITUTION: These catalysts comprise a neutral metallocene compd. of the general formula: Cp₂MR_p [wherein Cp is (substituted) cyclopentadienyl; M is one of metals of the Groups III to VI; R's are each hydride, halogen, amido or hydrocarbyl and one of them is hydrido; and p is 1 to 4] [e.g. dimethyl isopropylidene(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirconium], an aluminum alkyl of the general formula: AlR₃ (wherein R is halogen, O, hydrido, alkyl, alkoxy or aryl and one of them is alkyl) (e.g. triethylaluminum), and a Lewis acid having an acidity sufficient for ionizing the neutral metallocene compd. to form a cationic metallocene compd. and also having the ligands inert to the cation of the metallocene [e.g. tris(pentafluorophenyl)boron].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平3-179005

⑫ Int. Cl. [*] C 08 F 10/00 C 07 F 17/00 C 08 F 4/602	識別記号 MFG	庁内整理番号 8619-4H 8016-4J	⑬ 公開 平成3年(1991)8月5日 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)
---	-------------	------------------------------	--

⑭ 発明の名称 メタロセン触媒
 ⑮ 特願 平2-273135
 ⑯ 出願 平2(1990)10月11日
 ⑰ 優先権主張 ⑲ 1989年10月10日 ⑳ 米国(US) ㉑ 419057
 ㉒ 発明者 ジョン・ユーエン アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケンウッドアベニュー 16615
 ㉓ 発明者 マイケル・ジエイ・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストーンレッジ 706
 ㉔ 出願人 フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド
 ㉕ 代理人 弁理士 小田島 平吉

明細書

1. 発明の名称

メタロセン触媒

2. 特許請求の範囲

1. a) 中性メタロセン化合物、

b) アルミニウムアルキル、及び

c) ルイス酸、

を含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式

A_pR_p

[式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少くとも1つのRはアルキルである]

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式

C_pM R_p

[式中、C_pはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各C_pは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又

はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

ルイス酸が中性メタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン化合物を生成するのに十分な酸性度のものであり、そしてルイス酸の配位子がメタロセンのカチオンと反応しない、触媒系。

2. a) ルイス酸を中性メタロセン化合物と混

合し、そして

b) イオン化イオン性化合物及び中性メタ

ロセン化合物間で接触させる、

ことを含んでなる、但しメタロセンの中性誘導体

が一般式

C_pM R_p

[式中、C_pはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各C_pは同

特開平3-179005 (2)

一でも異なるてもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、V又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なるてもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である】

のものである、触媒の製造法。

3. a) アルミニウムアルキルをオレフインと混合し、
- b) 中性メタロセン化合物をルイス酸と混合し、
- c) メタロセンールルイス酸混合物を、アルミニウムアルキル-オレフイン混合物と混合する、

ことを含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式



【式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各Rは同一でも異なるてもよく、そして少くと

要するに本発明は中性メタロセン化合物、アルミニウム及びルイス酸を含んでなる触媒系に関する。ルイス酸は中性メタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン触媒を生成するのに十分な酸性度のものでなければならぬ。ルイス酸の配位子はメタロセンのカチオンと反応すべきでない。遷移金属に結合する2つのシクロペンタジエニル環をもついづれのメタロセン触媒化合物も本発明において有用である。

更に本発明は該触媒系をオレフインの重合に用いる方法に関する。メタロセンをルイス酸と接触させる。アルミニウムアルキルをオレフインと接触させる。この2つの混合物を重合条件下に接触せしめる。

メタロセン化合物の、オレフインの重合触媒としての使用は公知である。独国特許だい2,608,863号は、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアルキル、アルミニウムトリアルキル及び水からなるエチレンの重合用の触媒系を開示している。独国特許第2,608,993号は、

【も1つのRはアルキルである】

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式



【式中、C_pはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各C_pは同一でも異なるてもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、V又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なるてもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である】

のものである、オレフインの重合法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般に改良された触媒系及びこの改良された触媒系の使用法に関する、そして特にメタロセン化合物の、ルイス酸及びアルミニウムアルキルとの触媒系及びこの改良された触媒系のオレフイン、主にプロピレンの重合に対する使用法に関する。

一般式

(シクロペンタジエニル)_nZrY_{1-n}

【式中、YはR₁CH₂AIR₂、CH₂CH₂AIR₂及びCH₂CH(AIR₂)₂を表わし、但しR₁はアルキル又はメタロアルキルを示し、そしてnは1~4の数である】

のジルコニウムメタロセンからなるエチレン重合触媒系を開示している。このメタロセン触媒はアルミニウムトリアルキル共触媒及び水と組合せて使用される。

エチレン及び他のα-オレフインの共重合におけるメタロセンの、触媒としての使用も技術的に公知である。カミンスキイ(Kaminsky)らの米国特許第4,542,199号は、オレフインの重合法、特にポリエチレン及びエチレンと他のα-オレフインの共重合体の製造法を開示している。この開示された触媒系は、式

(シクロペンタジエニル)_nMeRHa₂

【式中、Rはハロゲン、シクロペンタジエニル又はC₁~C₄アルキル基であり、Meは選

移金属、特にジルコニウムであり、そしてRはハロゲン、特に塩素である】

の触媒を含む。また触媒系は線状分子に対して A_nOR 、 $(A(R)-O)_n$ 及び/又は環式分子に対して $(A(R)-O)_{\dots}$ を有するアルモキサンも含む。ここにnは数4~20であり、またRはメチル又はエチル基である。同様の触媒系は米国特許第4,404,344号にも開示されている。

米国特許第4,530,914号は、エチレンの、広い分子量分布及び特にバイオモーダル又はマルチモーダルな分子量を分布を有するポリエチレンへの重合に対する触媒系を開示している。この触媒系は少くとも2つの異なるメタロセンとアルモキサンとからなる。この特許は環を立体硬直性にするのに役立つ橋かけで2つのシクロペントジフェル環をつないだメタロセンを開示している。

ヨーロッパ特許第185,918号はオレフィンの重合のための立体硬直性のキラルなジルコニウムメタロセン触媒を開示している。この明細書は、ハフニウムがジルコニウムに代替でき、有用

しかしながらエチレン橋かけのチタンインデニルジアステレオマーのメソ・アキラル形及びアキラルなジルコノセン誘導体は純粋にアタクチック構造のポリプロピレンを生成する。

MAOはメタロセンを活性化させ、次いでこれがオレフィンの重合を促進しうるようになる。他のアルミニウムの有機金属化合物例えばトリメチルアルミニウム(TMA)又はジメチルアルミニウムハライドはそれ自体重合を促進しないことが知られている。アルミニウムアルキルもジメチルアルミニウムハライドも単独では活性な共触媒でない。

TMA及びジメチルアルミニウムフルオリド(DMF)の組合せ物はMAOの代りの共触媒として有効なことが示された。DMFはルイス酸である。そのような組合せ物は、「プロパンのアイソタクチック重合：メチルアルモキサンを含まない第4族メタロセンに基づく均一触媒」、A. ザンベリ(Zambelli)、P. ロンゴ(Longo)及びA. グラッシ(Grassi)、マクロモレキュールズ(M

な重合体生成 を製造するために使用できることを示していない。シクロペントジエニル基間の橋かけは炭素数1~4の線状炭化水素又は炭素数3~6の環状炭化水素であると開示されている。

オレフィンの重合は主にチーグラー・ナッタ触媒を使用する。チーグラー・ナッタ触媒の1つの種類はメチルアルミノキサン(MAO)を共触媒として含む第IV族のメタロセン化合物である。

チタン又はジルコニウムメタロセン触媒及びアルモキサン共触媒を用いるアイソタクチックポリプロピレンの製造系は、「可溶性の第4B族メタロセン/メチルアルモキサン触媒を用いるプロピレンの重合における立体化学的制御の構造」、J. アム・ケム・ソク(Am. Chem. Soc.)、106、6355~64(1984)に記述されている。この文献は、エチレンの橋かけされたインデニル誘導体のラセミ対掌体に由来するキラルな触媒が対掌体形の箇所の立体化学的制御モデルによって予想される通常の構造によってアイソタクチックポリプロピレンを生成することを示している。

acromolecules)、22、2186~2189(1989)に報告されている。TMA/DMF及びMAOで製造される重合体の立体化学的構造は非常に類似している。しかしながらTMA/DMFに対して得られる重合収率はMAOに対して得られるものよりも実質的に低い。

塩化マグネシウムを含むメタロセン化合物は、エレチレンを重合させるのに有効であるビス(シクロペントジエニル)トリウムジメチルを含む触媒系を形成する。そのような組合せ物は、「[(C₅H₅)₂C₅]₂Tb(C₅H₅)₂表面化学と触媒作用。MgCl₂上の表面アルキル化とエチレン挿入/重合の直接的なNMRの分光学的観察」、D. ヘッティン(Hedding)及びT. J. マークス(Marks)、J. アム・ケム・ソク(Am. Chem. Soc.)、110(5)、1988に報告されている。1つのメチル基はシクロペタンジエニル化合物が引き抜かれ、カチオンが生成する。このメチル基はマグネシウムと配位してマグネシウムアニオンを生成する。塩化マグネシウムはルイス酸である。

特開平3-179005 (4)

メタロセン触媒は捕捉剤例えばメチルアルミニキサンの存在下において毒に対して敏感である。重合はカチオンを高濃度で必要とし、しばしばとめどもない反応として終り或いは重合体を全然生成しない。

本発明によれば、メタロセン化合物のルイス酸及びアルミニウムアルキルとの触媒系及びこの改良された触媒系を用いるオレフインの重合法が提供される。ヨーオルフインの重合によって製造される単独重合体又は共重合体は本発明に従って製造しうる。重合体鎖の連鎖は、ルイス酸及びアルミニウムアルキルと接触せしめたメタロセン化合物の中性アルキル誘導体の存在下に行なわれる。遷移金属に配位した2つのシクロペンタジエニル環を有するいずれかのメタロセン触媒も本発明において使用されよう。

触媒をルイス酸と接触せしめる。アルミニウムアルキルをオレフインと接触させる。この2つの混合物を重合条件下に互いに接触させる。

本発明は、メタロセン触媒、ルイス酸及びアル

ラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル又はエチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチルであり、最も好ましくはエチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチルである。

本発明に有用なルイス酸は、電子対を受容しうる且つ中性メタロセンをイオン化してカチオン性メタロセン触媒を生成するのに十分な酸性度を有するいずれかの物質である。更にルイス酸の配位子はメタロセンカチオンと反応することができない。最も好ましくはルイス酸はトリス(ベンタフルオルフェニル) ポロンである。

アルミニウムアルキルは一般式

A_2R ,

[式中、 Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各 Rは同一でも異なってもよく、そして少くとも1つのRはアルキルである]

のものである。好ましくはアルミニウムアルキルはトリメチルアルミニウム(TMA) 又はトリエチルアルミニウム(TMA₂)である。最も好ま

ミニウムアルキルを含んでなる触媒系及びこの触媒系を用いるオレフインの重合法に関する。

メタロセン触媒は一般式

$C_p_2M R p$

[式中、 C_p はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各 C_p は同一でも異なってもよく、 M は第III、 IV、 V 又はVI族の金属であり、 R はヒドリド、ハログン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各 R は同一でも異なってもよく、但し R の1つだけはヒドリドであり、そして p は 1 ~ 4 である]

のものである。Mは好ましくは第IV族の金属、例えばチタン、ジルコニウム又はハフニウム、最も好ましくはジルコニウムである。Rは好ましくは炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキルである。Rは最も好ましくは炭素数6までのアルキル又は炭素数10までのアリールである。メタロセンの中性誘導体は好ましくはエチレンビス(テト

レヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル又はエチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチルである。

本発明の実施においては、アルミニウムアルキルをオレフインと混合する。ルイス酸を無極性溶媒に溶解し又はスラリーにする。中性メタロセン触媒を別に同一の溶媒に溶解する。次いでルイス酸混合物と触媒混合物を一緒にする。この混合物を、オレフインとアルミニウムアルキルの混合物と接触させる。メタロセン : ルイス酸 : アルミニウムアルキルのモル比は 0.01 : 1 : 0.1 ~ 5 : 1 : 350、好ましくは 0.5 : 1 : 0.5 ~ 4 : 1 : 25 であり、最も好ましくは無極性溶媒に溶解したルイス酸の場合 0.02 : 1 : 1 及び無極性溶媒中スラリーとなるルイス酸の場合 0.01 : 1 : 1 である。

オレフインの重合は、オレフインのメタロセン触媒での重合に対して公知の方法、例えばバルク、スラリー又は気相重合によって行なわれる。ポリプロピレンの場合、重合温度は -80 ~ 150°C、最も好ましくは 25 ~ 90°C、最も好ましくは 50 ~

特開平3-179005 (5)

80℃での範囲である。

次の触媒系を、アルミニウムアルキルの添加及び無添加で、またルイス酸の添加及び無添加で評価した：

1. $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$, / F 15 /
TEAI (TMA)

2. $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$, / MgCl₂ /
TEAI

3. Et(Ind)₂ ZrMe₂, / F -15 / TEAI

4. Et(Ind)₂ ZrMe₂, / MgCl₂ / TEAI
Et(Ind)₂ ZrMe₂はエチレンビス(インデニル)ジルコニウム触媒、 $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ はイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル及びF 15はトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンである。

アルミニウム及びルイス酸の組合せは、再現性のある、制御しうる、高効率の重合に対して必要であることがわかった。

本発明を一般的に記述してきたが、次の実施例

た。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅰ

トリエチルアルミニウム (TEA₂) 0.33 モルをトルエン 5 mL に溶解し、ジッパークレーブ (Zipperclave) 反応器に N₂ 5 psig 下に添加した。反応器の温度を 70℃ に設定し、プロピレン 1 L をポンプで反応器に送入した。混合物を 10 分間 1200 rpm で攪拌した。

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 78.6 mg をトルエン 5 cc に溶解して無色の溶液とした。 $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 60 mg をトルエン 10 cc に溶解して黄色の溶液とした。2つの溶液を一緒に混合して赤色の溶液を得、これを室温で 5 分間混合した。

触媒混合物を 50 mL のステンレス鋼製ポンベに添加した。プロピレン 200 mL をポンプによりポンベを通して反応器に送入した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。反応器の温度は 90℃ まで上昇した。未反応のプロピレンを反応器から放出させ、反応生成物をアセトンで洗浄し、真空下に乾燥した。

は本発明の特別な具体例として及びその実施及び利点を例示するために提示される。実施例は例示であり、本明細書又は特許請求の範囲をいすれにも限定することを意図しないということが理解される。

実施例Ⅱ

トリエチルアルミニウム (TEA₂) 0.16 モルをトルエン 5 mL に溶解し、2 L のジッパークレーブ (Zipperclave) 反応器に N₂ 5 psig 下に添加した。反応器の温度を 70℃ に設定し、プロピレン 1 L をポンプで反応器に送入した。混合物を 10 分間 1200 rpm で攪拌した。

$iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 35 mg をトルエン 10 mL に溶解した。触媒を、一端にボールバルブを備えた 40 mL のステンレス鋼製ポンベに添加したるプロピレン 400 mL をポンプによりポンベを通して反応器に送入した。反応器の温度は 70℃ のままであつた。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。重合の終りに、反応器を冷却し、未反応のプロピレンを反応器から放出させた。反応生成物はなかつ

この重合体を融点及び分子量に関して分析した。融点は示差掃査熱量計 (DCS) によつた。分子量はゲル・バーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて計算した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅲ

トリエチルアルミニウム (TEA₂) 0.33 ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 27 mg 及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 20 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅳ

トリエチルアルミニウム (TEA₂) 0.16 ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 46 mg 及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 15 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅴ

トリエチルアルミニウム (TEA₂) 0.10 ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボ

特開平3-179005 (6)

ロン 4.6 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂, 3.5 mg を用いて実施例Ⅲの方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅵ

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.16
ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン 4.6 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂, 3.5 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅶ

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.33
モル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン 4.6 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂, 3.5 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から放出させた。生成物は存在しなかつた。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅷ

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.16
ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボ

この重合体を融点及び分子量に関して分析した。
融点は示差熱量計 (DCS) によつた。分子量はゲル・バーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて計算した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅸ

プロピレン 1 g をジッパークレープ反応器に添
加した。反応器の温度を 70 ℃に設定した。トリ
ス(ベンタフルオロフェニル)ボロン 7.8.6 mg
をトルエン 5 cc に溶解した。Et(ind)₂ZrMe₂, 5.8
mg をトルエン 1.8 cc に溶解した。この 2 つの溶液
を室温で 5 分間一緒に混合した。

触媒混合物を 50 ml のステンレス鋼製ポンベに
添加した。プロピレン 200 ml をポンプによりボ
ンベを通して反応器に送入した。反応器の温度を
70 ℃に維持し、反応器の内容物を 15 分間攪拌
した。未反応のプロピレンを反応器から放出させ
た。反応生成物は存在しなかつた。結果を第Ⅰ表
に示す。

実施例Ⅹ

ロン 4.6 mg 及び iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂, 3.5 mg を用
いて実施例Ⅲの方法を繰返した。反応器の内容物
を 30 分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅺ

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.16
モルをトルエン 5 ml に溶解し、2 ml のジッパーク
レープ(Zipperclave)反応器に N₂, 5 psig 下に添
加した。反応器の温度を 60 ℃に設定し、プロピ
レン 1 g をポンプで反応器に送入した。混合物を
10 分間 1200 rpm で攪拌した。

N₂CA, 8.6 mg をトルエン 5 cc 中でスラリーにし
た。iPr(Cp-1-Flu)ZrMe₂, 1.8 mg を、この N₂CA,
スラリー中に管で導入した。次いで混合物を 12
時間攪拌して暗紫色の懐濁液を得た。

触媒混合物を 50 ml のステンレス鋼製ポンベに
添加した。プロピレン 200 ml をポンプによりボ
ンベを通して反応器に送入した。反応器の内容物
を 30 分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応
器から放出させ、反応生成物を稀 HCl メタノール
溶液で洗浄し、真空炉中で乾燥した。

トリエチルアルミニウム (TEA) 0.33
ミリモルを配位しない触媒 5 ml に溶解し、ジッパー
クレープ反応器に添加した。反応器の設定温度
を 70 ℃にし、プロピレン 1 g を反応器に添加し
た。この混合物を 1200 rpm で 10 分間攪拌し
た。

トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン 7.8.
6 mg をトルエン 5 cc に溶解して無色の溶液とした。
Et(ind)₂ZrMe₂, 5.8 mg をトルエン 1.0 cc に溶解
して淡黄色の溶液とした。2 つの溶液を一緒に混
合して透明な暗黄色の溶液を得、これを室温で 5
分間混合した。

触媒混合物を 50 ml のステンレス鋼製ポンベに
添加した。プロピレン 200 ml をポンプによりボ
ンベを通して反応器に送入した。反応器の温度は
95 ℃まで上昇し、反応器の内容物を 6 分間攪拌
した。未反応のプロピレンを反応器から放出させ、
反応生成物をアセトンで洗浄し、真空下に乾燥し
た。

このポリプロピレン反応生成物を融点及び分

子量に関して分析した。融点は示差掃査熱量計(DCS)によつた。分子量はグル・バニミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて計算した。結果を第I表に示す。

実施例XII

TEA 0.66ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン2.7mg及びEt(Ind)₂ZrMe₂2.5mgを用いて実施例IIの方法を繰返した。反応器の内容物を22分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例XIII

TEA 0.66ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン2.5mg及びEt(Ind)₂ZrMe₂2.5mgを用いて実施例IIの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例XIV

TEA 0.66ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン1.02mg及びEt(Ind)₂ZrMe₂2.5mgを用いて実施例IIの方法を繰返した。反

塩化マグネシウム3.52mg、Et(Ind)₂ZrMe₂1.0mg、TEA 0.66ミリモル及び運転時間30分を用いて実施例IIの方法を繰返した。結果を第I表に示す。

実施例XV

塩化マグネシウム1.24mg、Et(Ind)₂ZrMe₂4.0mg、TEA 0.66ミリモル及び運転時間30分を用いて実施例IIの方法を繰返した。結果を第I表に示す。

実験番号	触媒 μモル(mg)	ルイス酸 B(C ₆ F ₅) ₃ μモル(mg)	アルミニウム アルキル ミリモル	反応時間 分
1.	iPr(Flu)(Cp)ZrMe ₂ 89.8(35)	0	0.16	30
2.	153(60)	153(78.6)	0.33	30
3.	51.2(20)	52.73(27)	0.33	30
4.	38.4(15)	89.8(46)	0.16	30
5.	89.5(35)	89.8(46)	0.10	30
6.	89.5(35)	89.8(46)	0.16	30
7.	89.5(35)	89.8(46)	0.33	30
8.	89.5(35)	89.8(46)	TMA 0.16	30

MgCl₂, TEAL

応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例XVI

TEA 0.66ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン1.54mg及びEt(Ind)₂ZrMe₂2.5mgを用いて実施例IIの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例XVII

TEA 0.66ミリモル、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン3.08mg及びEt(Ind)₂ZrMe₂2.5mgを用いて実施例IIの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例XVIII

塩化マグネシウム3.52mg、Et(Ind)₂ZrMe₂4.0mg、TEA 0.66ミリモル及び運転時間30分を用いて実施例IIの方法を繰返した。結果を第I表に示す。

実施例XIX

9.	45(18)	900(86)	0.66	30
10.	Et(Ind) ₂ ZrMe ₂ 154(58)	B(C ₆ F ₅) ₃ 154(78.6)	0	35
11.	154(58)	154(78.6)	0.33	6
12.	53(20)	53(27)	0.66	22
13.	6.6(2.5)	6.6(2.5)	0.33	30
14.	6.6(2.5)	200(102)	0.66	30
15.	6.6(2.5)	300(154)	0.66	30
16.	6.6(2.5)	600(308)	0.66	30
17.	Et(Ind) ₂ ZrMe ₂ 106(40)	MgCl ₂ 3700(352)	TEAL 0.66	30
18.	27(10)	3700(352)	0.66	30
19.	106(40)	1300(124)	0.66	30

実験番号	重合温度 ℃	収量	融点 ℃	分子量 ×1000	分子量分布
1.	70	0	-	-	-
2.	70	123	-	57.6	1.9
3.	70	7	110	64.3	2.0
4.	70	58	-	-	-
5.	70	5	105	39	2.0
6.	70	168	105	61	1.9

7.	70	110	123	55	2.0
8.	70	167			
9.	60	6	131	57	2.0
10.	70	0	-	-	-
11.	70	117	113	15	4.2
12.	70	70	122	17.5	3.5
13.	70	0			
14.	70	1	127	26	2.8
15.	70	90	130	20	5.1
16.	70	33	129	25	3.7
17.	70	49	133	31	1.9
18.	70	47	130	29	2.4
19.	70	8	130	30	2.0

F 1.5触媒系の場合、B : Zrのモル比を1:1よりかなり大きくすることによって高い効率を得た。これはより低い効率が一部F 1.5による不完全なイオン化によることを示唆する。

明らかに本発明の多くの改変及び変化は上述の技術を参考にして可能である。それ故に、特許請求の範囲内において、本発明は本明細書に特に記

シ、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である】

のものであり、

ルイス酸が中性メタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン化合物を生成するのに十分な酸性度のものであり、そしてルイス酸の配位子がメタロセンのカチオンと反応しない、触媒系。

2. Rが炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール及びアリールアルキルからなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記1の触媒。

3. Rが炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或いは炭素数10までのアリールである上記1の触媒。

4. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記1の触媒。

述したもの以外について実施しうることを理解すべきである。

本発明の特徴及び趣様は以下の通りである：

1. a) 中性メタロセン化合物、
- b) アルミニウムアルキル、及び
- c) ルイス酸、

を含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式

A_pR_p

【式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少くとも1つのRはアルキルである】

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式

C_pM R_p

【式中、C_pはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各C_pは同一でも異なってもよく、Mは第II、IV、VI又はVII族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲ

ン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である】

5. メタロセンの中性メチル誘導体がエチレンビス(インテニル)ジルコニウムジメチル及びイソブロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記4の触媒。

6. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウム及びトリメチルアルミニウムからなる群から選択される上記1の触媒。

7. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウムである上記6の触媒。

8. ルイス酸がホウ素を含むすべてのルイス酸及び塩化マグネシウムからなる群から選択される上記1の触媒。

9. ルイス酸がトリス(ベンタフルオロフェニル)ボロンである上記8の触媒。

10. a) ルイス酸を中性メタロセン化合物と混合し、そして

b) イオン化イオン性化合物及び中性メタロセン化合物間で接触させる、

ことを含んでなる、但しメタロセンの中性誘導体

が一般式



[式中、 C_p はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各 C_p は同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものである。触媒の製造法。

11. オレフィンがプロピレンである上記10の方法。

12. Rが炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール及びアリールアルキルからなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記10の方法。

13. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第Ⅳ族の金属である上記10の方法。

A & R,

[式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少くとも1つのRはアルキルである]のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式



[式中、 C_p はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各 C_p は同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものである、オレフィンの重合法。

19. Rが炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或いは炭素数10までのアリールである上記18の方法。

14. Mがジルコニウムである上記13の方法。

15. メタロセンの中性メチル誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソブロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記14の方法。

16. ルイス酸がホウ素を含むすべてのルイス酸及び塩化マグネシウムからなる群から選択される上記10の方法。

17. ルイス酸がトリス(ベンタフルオロエニル)ボロンである上記16の方法。

18. a) アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、

b) 中性メタロセン化合物をルイス酸と混合し、

c) メタロセン-ルイス酸混合物を、アルミニウムアルキル-オレフィン混合物と混合する、

ことを含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式

20. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.01:1:0.1~5:1:350の範囲にある上記19の方法。

21. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.5:1:0.5~4:1:25の範囲にある上記20の方法。

22. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.02:1:1である上記21の方法。

23. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.01:1:1である上記21の方法。

24. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウム及びトリメチルアルミニウムからなる群から選択される上記16の方法。

25. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウムである上記21の触媒。

26. ルイス酸がホウ素を含むすべてのルイス酸及び塩化マグネシウムからなる群から選択される上記18の方法。

特開平3-179005 (10)

27. ルイス酸がトリス(ベンタフルオロフェニル)ボロンである上記23の方法。

特許出願人 フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平吉

